

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

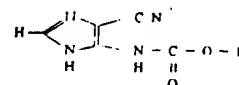
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) **PROCESS FOR PREPARING 4-CYANOIMIDAZOLE-5-CARBAMIC ACID ESTERS**

- (11) Kokai No. 52-3061 (43) 1.11.1977 (21) Appl. No. 50-79559
 (22) 6.26.1975
 (71) KYOWA GAS KAGAKU KOGYO K.K. (72) KAZUHIKO AIDA (2)
 (52) JPC: 16E362
 (51) Int. Cl². C07D233/90



PURPOSE: To prepare 4-cyanoimidazole-5-carbamic acid esters useful as intermediates for pharmaceuticals, agricultural chemicals, etc. from the corresponding 5-carboxamide in high yields.

CONSTITUTION: 4-Cyanoimidazole-5-carbamic acid esters (hereinafter referred to as CICA-R) of the formula (where R is 1-6C aliphatic alkyl) are in high yields prepared by chlorinating 4-cyanoimidazole-5-carboxamide (hereinafter referred to as CICA) in its aqueous emulsion and subsequently by reacting this product with alcohols in the presence of alkali. By this process, CICA-CH₃ can be prepared from CICA in high yields of more than 90%, and other esters in high yields of more than 75%, too. 5-Cyanoimidazole-4-carbonitriles useful as intermediates of purine compounds can be prepared from the compounds of the formula.

(54) **PROCESS FOR PREPARING 5-AMINOIMIDAZOLE-4-CARBONITRILE**

- (11) Kokai No. 52-3062 (43) 1.11.1977 (21) Appl. No. 50-79560
 (22) 6.26.1975
 (71) KYOWA GAS KAGAKU KOGYO K.K. (72) KAZUHIKO AIDA (2)
 (52) JPC: 16E362
 (51) Int. Cl². C07D233/90

PURPOSE: To prepare the subject compound useful as an intermediate of liver medicines, etc. by the improved Hofmann reaction from 4-cyanoimidazole-5-carboxamide in good yields.

CONSTITUTION: 5-Cyanoimidazole-4-carbonitrile (hereinafter referred to as AICN) is prepared by chlorinating 4-cyanoimidazole-5-carboxamide (hereinafter referred to as CICA) in an aqueous emulsion and subsequently by hydrolyzing the obtained product in an alkali solution. For example, AICN is prepared from CICA in 83% yield AICN can be prepared in higher yields by this process than by known process in which the carboxamide is treated with halogenation reagents in the presence of alkali and subsequently is hydrolyzed to AICN.

USE: Adenine, isoquinine, diaminopurine, 5-aminoimidazole-4-carboxamide, etc. can be prepared from AICN.

(54) **PREPARATION OF CYCLIC CARBONATES**

- (11) Kokai No. 52-3064 (43) 1.11.1977 (21) Appl. No. 50-77840
 (22) 6.24.1975
 (71) IDEMITSU KOSAN K.K. (72) AKIO OMURA (4)
 (52) JPC: 16E38;19(9)G421
 (51) Int. Cl². C07D317/38//B01J31/02

PURPOSE: Preparation of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ in good yield under mild reaction conditions by using a Grignard reagent and a N-containing compound.

CONSTITUTION: In the preparation of a cyclic carbonate from an epoxy compound, such as ethylene oxide and propylene oxide, and CO₂ a Mg compound, RMgX (R is hydrocarbyl radical; X is halogen), and a N-containing compound are used in combination as catalyst. For example, propylene carbonate was obtained in varying yields by reacting propylene oxide, alkylamine and Grignard reagent in organic solvent in an autoclave under a pressure of CO₂, as shown in the Table. The reaction proceeds under milder conditions than with Grignard reagent alone.

Exp. No.	Grignard reagent	N-containing compound	Solvent	Reaction conditions		Yield (%)	Induction time	
	Type	Am. (mmol)		Temp. (°C)	Time (hr)		Temp. (°C)	Time (min.)
Example 1	LiH ₂ Br	4	Dioxane 50ml	100	2	85	50	5
2	LiH ₂ Br	6		100	2	74	50	5
3	LiH ₂ Br	6		100	2	88	70	10
4	LiH ₂ Br	6		100	2	69	50	5
5	PhMgBr	6		100	3	88	50	5
6	LiMgBr	10		100	2	85	50	5
7	LiMgBr	10	Pyridine	100	3	59	70	20
8	LiMgBr	10		70	3	50	70	10
9	LiMgBr	10		70	2.5	71	70	30
Comparative example	LiMgBr	6	Pyridine	100	6	85	100	30



特 許 願 (2) 特 許 公 報

2000円
(2,000円)

昭和50年6月24日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称 環状カーボネートの製造方法
2. 発明者
住所 千葉県君津郡洲崎町上泉 1660番地
氏名 木村 彰夫 (1/4名)
3. 特許出願人
住所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏名 出光興産株式会社
代表者 石田 正貴
4. 代理人
住所 東京都品川区上大崎1丁目22番15号
氏名 マンション 東目黒苑 308号
合組 池 浦 敏 明
電話 (443) 40 7番
5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 願書副本	1 通
(4) 委任状	1 通
(5) 出願審査請求書	1 通

50 077840

① 日本国特許庁 公開特許公報

- ①特開昭 52-3064
④公開日 昭52.(1977) 1.11
②特願昭 50-77840
②出願日 昭50.(1975) 6.24
審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号
6855 44
7229 44

⑤日本分類
16 E38
1319G421

⑤ Int.Cl²
C07D317/38
B01J 31/02

明 細 書

1. 発明の名称

環状カーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

エポキシドと二酸化炭素を反応させるに当り、
触媒として一般式

$RMgX$ (式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子を示す) で表わされるマグネシウム化合物と含窒素化合物との組合せを用いることを特徴とする環状カーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は比較的温和な条件下で目的物を得ることのできる環状カーボネートの新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいうと、本発明は、エポキシドと二酸化炭素を反応させるに当り、触媒として一般式 $RMgX$ (式中、Rはアルキル、アリール、アルアルキルなどの炭化水素基、Xは塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子を表わす) で表わされるマグネシウム化合物 (グリニャール試薬) と含窒素化合物との組合せを用いることを

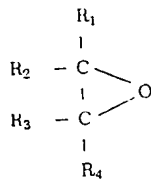
特徴とする環状カーボネートの製造方法に関するものである。

エポキシドと二酸化炭素を反応させてエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの環状カーボネートを製造する場合、触媒として種々のものが提案されている。たとえば、ハロゲン化鉛やハロゲン化亜鉛 (特公昭45-38534号 公報)、鉄、コバルトまたはニッケルのハロゲン化物 (特公昭45-35311号)、ルイス酸 (金属ハロゲン化物) と含窒素有機塩基からなる複合触媒 (特公昭48-27314号 公報) などが知られている。しかしながら、これらの金属ハロゲン化物を触媒として用いる方法はいずれも高温、高圧のもとで反応する必要があり、特殊な装置や複雑な操作を用いなければならないため工業的方法としては未だ満足すべきものではなかつた。

本発明者らは、エポキシドと二酸化炭素との反応において、意外にも、グリニャール試薬が温和な条件下ですぐれた触媒効果を示すことを見出した。グリニャール試薬を触媒として検討する場合、

最初、このものは二酸化炭素と反応して安定化してしまい、触媒機能を示さないものと予想されたが、実際にはこのようなことはなく、すぐれた触媒効果を示すことが判明した。さらに、この反応を含窒素化合物の存在下で行なうと、触媒効果は著しく高められることを見出し、本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

本発明において用いる原料エポキシドには、エチレンオキシドやプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシドなどが含まれ、一般には次の式で表わすことができる。



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子またはアルキル、アリサイクリル、アロマテイクあるいはヘテロサイクリック残基であり、 R_2 と R_3 はアルキレン基で結合していてもよい)

ル試験触媒の使用量は特に限定されないが通常エポキシド100重量部当り1~10重量部の範囲で選ばれる。また、含窒素化合物はグリニャール試薬に対し0.1~5当量の範囲で用いるのが効果的である。このような条件下で反応を行なわせることにより、好収率で目的の環状カーボネートが得られる。本発明における反応は溶媒を用いないで行なうことができるが、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素およびジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類などの適当な溶媒を用いてもよい。

本発明に従えば、グリニャール試薬を単独で用いるより著しく誘導期間が短縮され、しかも低い温度で反応を開始及び進行させることができる点非常に有利である。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1~5

300 mlのオートクレーブに炭酸ガス雰囲気下

本発明で触媒として用いるグリニャール試薬は、前記一般式において、 R はメチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、フェニルなどのアリール基、フェニチルなどのアルアルキル基を示す。

本発明で反応系に加える含窒素化合物は種々のものが使用でき、広範囲の種類のもものが含まれるが、一般には、アミンおよびその誘導体、たとえばアミドなどの使用が好適である。その具体例には、たとえば、エチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの脂肪族アミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリンなどの芳香族アミン、ピリジン、 α 、 α' -ジピリジルなどの環状アミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミドなどが挙げられる。

本発明の方法を実施するには、エポキシドに理論量以上の二酸化炭素を混合し、所定の前記グリニャール試薬と含窒素化合物の存在下、5~120気圧程度の二酸化炭素圧のもと、60~150℃の温度で反応を行なわせる。この際のグリニャー

でプロピレンオキシド32g、グリニャール試薬6 mmolを含むテトラヒドロフラン溶液3.0 mlを加え、所定量のアルキルアミンを加え、二酸化炭素5気圧を導入した後、徐々に加温し、100℃に保つた後圧力を8気圧に保持して所定時間反応させた。反応終了後生成物を減圧蒸留して目的物を得た。後記表に収率およびその反応における誘導期間を示す。

実施例6~9

300 mlのオートクレーブに炭酸ガス雰囲気下で、溶媒としてジオキサン50 mlを装入し、エチルマグネシウムブロミド10 mmolを含むテトラヒドロフラン溶液5 ml(およびアミンを所定量加えた。次いでプロピレンオキシド26gを加え、二酸化炭素を5気圧導入した後、徐々に加温し80℃、8気圧で2時間反応を行なつた。反応生成物は減圧蒸留によつて分離した。後記表に収率およびその反応における誘導期間を併記する。

比較例

実施例1～5と同様の方法で、6時間反応を行ない、収率85%でプロピレンカーボネートを得た。しかしながら、この方法では反応を開始するのに100℃以上を要し、また100℃での誘導期間は30分であつた。炭酸ガスの吸収はゆるやかに5時間継続した。

表

実験番号	グリニヤール試薬		含窒素化合物		溶媒	反応条件		収率(%)	誘導時間	
	種類	量(mmol)	種類	量(mmol)		温度(℃)	時間(hr)		温度(℃)	時間(分)
実施例 1	EtMgBr	6	Et ₃ N	6		100°	2	85	50	5
" 2	"	"	"	29		"	"	74	"	"
" 3	"	"	"	1		"	"	88	70	10
" 4	"	"	Et ₂ NH	6		"	"	69	50	5
" 5	PhMgBr	"	Et ₃ N	6		"	3	88	"	"
" 6	EtMgBr	10	"	10	ジオキサン 50ml	80	2	85	"	"
" 7	"	"	ピリジン	10	"	100	3	59	70	20
" 8	"	"	ジメチルアニリン	10	"	70	"	50	"	10
" 9	"	"	αα'-ジピリジル	10	"	70	2.5	73	"	30
比較例	EtMgBr	6				100	6	85	100	"

6 前記以外ノ宛明者

特開 昭52-3064 (4)

千葉県君津郡袖浦町上泉1218番地ノ2
原 田 順 三

千葉県君津郡袖浦町上泉1660番地
竹 下 安 弘

千葉県君津郡袖浦町上泉1708番地
渡 辺 潔

千葉県君津郡袖浦町上泉1725番地
菅 原 博 三